

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04617310 **Image available**

PRODUCTION OF COLOR FILTER

PUB. NO.: 06-289210 [JP 6289210 A]

PUBLISHED: October 18, 1994 (19941018)

INVENTOR(s): MORI YASUKI

 FUJITA EIJI

APPLICANT(s): HITACHI CHEM CO LTD [000445] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 05-076763 [JP 9376763]

FILED: April 02, 1993 (19930402)

INTL CLASS: [5] G02B-005/20

JAPIO CLASS: 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment); 14.2
(ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds)

JAPIO KEYWORD: R044 (CHEMISTRY -- Photosensitive Resins)

JOURNAL: Section: , Section No. FFFFFFFF, Vol. 94, No. 10, Pg. FFFFFFFF,
FF, FFFF (FFFFFFFFF)

ABSTRACT

PURPOSE: To produce a color filter having excellent heat resistance and a multicolor fine pattern of high accuracy with uniform thickness formed on the substrate with good followup ability and workability of a photosensitive film.

CONSTITUTION: A photosensitive film consisting of a base film and a photosensitive resin layer colored in one color is laminated with a transparent in a manner that the colored photosensitive resin layer faces to the substrate. A specified pattern is formed by exposure and then the base film is peeled for development. This procedure is repeated to produce a multicolor pattern to obtain a color filter. In this method, the surface of the substrate is preliminarily coated with a base layer comprising a photosensitive resin containing 0.1-30wt.% fine particles of metal oxide.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-289210

(43) 公開日 平成6年(1994)10月18日

(51) Int. Cl. ⁵
G02B 5/20

識別記号

101

8507-2K

F I

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平5-76763

(22) 出願日 平成5年(1993)4月2日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 森 靖樹

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 藤田 瑛二

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

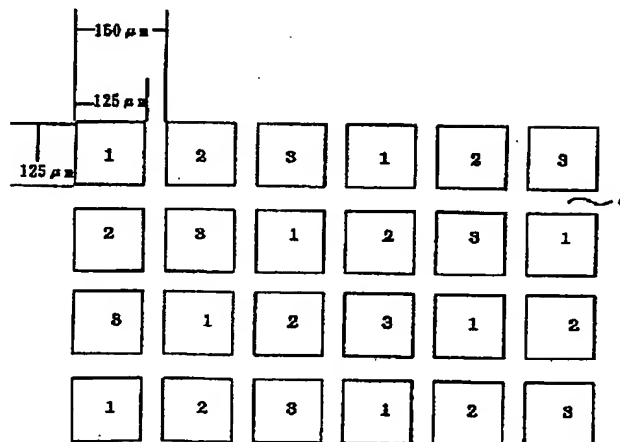
(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタの製造法

(57) 【要約】

【目的】 感光性フィルムの追随性、作業性よく基板上に均一な厚さの高精度の多色の微細パターンの形成された優れた耐熱性を有するカラーフィルタを製造する。

【構成】 透明基板上にベースフィルムと一色に着色された感光性樹脂層とからなる感光性フィルムを、着色された感光性樹脂層が基板に面するように貼りあわせる工程、露光して所定のパターンを形成させる工程および前記ベースフィルムを剥がして現像する工程を繰り返して多色パターンを形成させるカラーフィルタの製造法において、基板の表面にあらかじめ、金属酸化物の微粒子を0.1～30重量%含有する感光性樹脂よりなる下地層を設けるカラーフィルタの製造法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に、ベースフィルムと一色に着色された感光性樹脂層とからなる感光性フィルムを、着色された感光性樹脂層が前記基板に面するように貼りあわせる工程、露光して所定のパターンを形成させる工程および前記ベースフィルムを剥がして現像する工程を繰り返して多色パターンを形成させるカラーフィルタの製造法において、前記基板の表面にあらかじめ、金属酸化物の微粒子を 0. 1 ~ 3 0 重量%含有する感光性樹脂よりなる下地層を設けることを特徴とするカラーフィルタの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カラーフィルタの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 カラーフィルタは、ガラスなどの光学的に透明な基板の表面に 2 種以上の色相を異にする極めて微細なストライプ状又モザイク状のパターンを一定の間隔を開けて、平行又は交差して並べた物である。これらのパターンは色相を所定の順序に所定の間隔において整然と配置し、しかも厚さムラの少ない均一な層とする必要があり、種々のカラーフィルタの製造法が提案されている。例えばスクリーン印刷法では低コストのカラーフィルタの形成が可能である。またフォトリソグラフィ技術を用いる方法、すなわち、カラーフィルタ用基板上に形成された透明膜に、所定のネガマスクを通して紫外線照射し、未露光部を除去したのち、防染層を形成しながら染色する方法がある。

【0003】 前記の方法の改良法として、基板上に着色した溶液状感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥したのち、露光、現像して一色のパターンを形成させ、該工程を他の色についても同様に繰り返してカラーフィルタを形成する方法がある。また、現在プリント配線板製造時のエッチングレジスト、めっきレジスト、ソルダレジスト等に一般に使用されている、ベースフィルム及び感光性樹脂層から成る感光性フィルムを使用した多色の微細なストライプ状又はモザイク状のパターンを簡単に高精度で形成できるカラーフィルタの製造法が知られている。透明基板上にベースフィルムと一色に着色された感光性樹脂層とからなる感光性フィルムを、着色された感光性樹脂層が基板に面するように貼りあわせる工程、露光して所定のパターンを形成させる工程および前記ベースフィルムを剥がして現像する工程を繰り返して多色パターンを形成させてカラーフィルタが製造される。例えば、一つの色相着色剤を含む感光性樹脂の層を支持体に塗布乾燥した感光性フィルムの感光性樹脂の層を透明な板の上に転写して、所定のパターンのマスクを介して露光、現像してパターンを形成する方法（特開昭 6 1 - 9 9 1 0 2 号公報）がある。また、このフィルムに所定の

パターンのマスクを介して露光、現像してパターンを形成したのちに、透明な板の上に転写してカラーフィルタのパターンを形成する方法（特開昭 6 1 - 9 9 1 0 3 号公報）およびこのフィルムを透明な板の上に加熱圧着して、所定のパターンのマスクを介して露光して、ベースフィルムを剥離し、現像して透明着色の画像パターンを形成する方法（特開昭 6 3 - 1 8 7 2 0 3 号公報）。さらに、着色感光性樹脂の上にポリ酢酸ビニル共重合体の接着体を構成した感光性フィルムを用いて特開昭 6 3 - 1 8 7 2 0 3 号公報と同様の方法でカラーフィルタのパターンを形成する方法（特開平 2 - 2 4 6 2 4 号公報）が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来の製造法では、二色目以降の層を形成する際に、既に形成された着色層上の二色目以降の着色層と前記基板上に直接接触する着色層との間に段差が生ずる。この段差は既に形成された着色層の厚さ（1 ~ 5 μ m）によって決まる。この段差があるために新着色層が下地（透明ガラス）に接触せず、また不十分な接着圧力の為、接着力が不十分となり、着色層が下地に密着せず、ベースフィルムを剥離すると、ベースフィルムとともに剥離されて、下地に着色層が付着しない部分が生ずる。またそのまま、露光現像すると、着色像が存在しない部分を露光する等の不都合が生じ、所望のカラーフィルタが得られない欠点がある。本発明は、前記の欠点を無くし、作業性が良く、しかも高精度で多色の微細パターンを形成することができるカラーフィルタの製造法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、透明基板上にベースフィルムと一色に着色された感光性樹脂層とからなる感光性フィルムを、着色された感光性樹脂層が前記基板に面するように貼りあわせる工程、露光して所定のパターンを形成させる工程および前記ベースフィルムを剥がして現像する工程を繰り返して多色パターンを形成させるカラーフィルタの製造法において、前記基板の表面にあらかじめ、金属酸化物の微粒子を 0. 1 ~ 3 0 重量%含有する感光性樹脂よりなる下地層を設けるカラーフィルタの製造法に関する。

【0006】 本発明に用いられる感光性フィルムは、透明なベースフィルム、例えばポリエチレンテレフタレートなどのフィルム上に、一色に着色された感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥させて着色感光性樹脂層を形成させたものである。この着色感光性樹脂層は未硬化であり、柔軟で、粘着性を有するため、この上にさらにポリエチレンフィルムなどの保護フィルムを貼りあわせて外部からの損傷、異物の付着等を防止することが望ましい。感光性フィルムに形成された着色感光性樹脂層は、保護フィルムを剥がしながら透明基板上に貼り合わされ、また、該着色感光性樹脂層表面のベースフィルムは、所定

パターンのネガマスクを通じて露光した後に除去される。

【0007】基板の表面にあらかじめ、金属酸化物の微粒子を0.1～30重量%含有する感光性樹脂層を設けることにより、フィルムの追随性が改善され、前記の一色に着色された感光性樹脂層の密着性を向上させ、ベースフィルムの剥離の際に、感光性樹脂層が基板から剥がれることが防止され、また、現像時に感光性樹脂層が基板から剥がれることが防止される。

【0008】下地層は、透明基板上にベースフィルム上の金属酸化物の微粒子を含有する感光性樹脂層を積層するかこれを含有する感光性樹脂液を用いてスピンコート、ディップコートを行なって形成される。下地層を構成する感光性樹脂層に含有される金属酸化物の微粒子の具体例としては、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化珪素等がある。金属酸化物微粒子の添加量は、0.1～30重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲とされる。0.1重量%未満では画像の密着性の向上に十分な効果が得られず、30重量%を越えると、感光性樹脂層の変色、透明度の低下がある。金属酸化物の微粒子は、平均粒径が0.01～0.2 μ mの範囲のものをを用いることが好ましい。

【0009】一色に着色された感光性樹脂層は、エチレン性不飽和化合物(a)、カルボキシル基含有フィルム性付与ポリマー(b)、光重合開始剤または光重合開始剤系化合物(c)および(d)顔料又は染料(d)を含有するのが好ましく、層の厚さは0.5～15 μ mとすることが好ましい。

【0010】エチレン性不飽和化合物((a)成分)としては、例えば多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えばトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート(メタアクリレートまたはアクリレートを意味する、以下同じ)、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等；グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えばトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート等；多価カルボン酸、例えば無水フタル酸等と水酸基およびエチレン性不飽和基を有する化合物、例えば β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等とのエステル化物；(メタ)アクリル酸(メタアクリル酸またはアクリル酸を意味する、以下同じ)のアルキルエステル、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられ、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートと2価アルコールと2価の(メタ)アクリル酸

モノエステルとを反応させて得られるウレタンジアクリレート化合物なども用いられる。これらの化合物は2種以上用いても良い。(a)成分の配合量は(a)成分と(b)成分の総量を100重量部として好ましくは90～50重量部とされる。

【0011】カルボキシル基含有フィルム性付与ポリマー((b)成分)としては、例えば(メタ)アクリル酸アルキルエステルと(メタ)アクリル酸との共重合体；(メタ)アクリル酸アルキルエステルと(メタ)アクリル酸とこれらと共重合し得るビニルモノマーとの共重合体が挙げられる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルや(メタ)アクリル酸とこれらと共重合し得るビニルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸ジメチルエチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸ジエチル、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。さらに(メタ)アクリル酸を共重合成分として含むテレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸等のポリエステル、ブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース等も用いることが出来る。

【0012】(b)成分の使用によって、塗膜性や硬化物の膜特性が向上し、その配合量は(a)成分と(b)成分の総量を100重量部として好ましくは10～50重量部である。配合量が10重量部未満では、エチレン性不飽和化合物が多くなるため光感度が低下し、50重量部を超えると、光硬化物が脆くなる傾向がある。また、(b)成分の重量平均分子量は、前記塗膜性や膜強度の点から10,000以上が好ましい。

【0013】前記の光重合開始剤または光重合開始剤系化合物((c)成分)としては、例えばベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン；2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール

ル二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ(*p*-メキシフェニル)-5-フェニルイダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メチルメルカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体等が用いられる。

【0014】(c)成分の配合量は(a)成分と(b)成分の総量100重量部に対して好ましくは0.1~10重量部である。この配合量が0.1重量部未満では光感度が不十分となり、10重量部を超えると露光の際に組成物の表面での光吸収が増大し、内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

【0015】前記顔料又は染料((d)成分)としては、一般に知られている着色剤が使用でき、感光性樹脂層の成分、特にエチレン性不飽和化合物またはカルボキシル基含有フィルム性付与ポリマーに対する相溶性、目

標とする色相、光透過性等を考慮して選択される。(d)成分の配合量は、(a)成分と(b)成分の総量100重量部に対して好ましくは1~20重量部である。この配合量が1重量部未満では着色が不十分であり、20重量部を超えると光透過率が低下する傾向がある。

【0016】着色感光性樹脂層には、加熱硬化性を高めるためにカルボキシル基含有フィルム性付与ポリマーのカルボキシル基と熱反応するメラミン樹脂および/またはエポキシ樹脂を、(a)成分と(b)成分の総量100重量部に対して1~20重量部添加含有させることが

好ましい。これらを添加して130~200℃で30~60分加熱することによって着色層の架橋密度が向上し、耐熱性が著しく向上する。

【0017】カラーフィルタを形成する基板がガラス板の場合は、着色感光性樹脂層とガラス板との密着性を向上させるため、あらかじめシランカップリング剤で処理したガラス板を用いることが好ましい。また、着色感光性樹脂層にシランカップリング剤を含有させ、感光性樹脂層とガラス板との密着性を向上させることもできる。この場合のシランカップリング剤の添加量は、(a)成分と(b)成分の総量100重量部に対して1~30重量部であることが好ましい。

【0018】本発明においてカラーフィルタは、次のようにして製造される。まず、透明基板上に感光性フィルムに形成された着色感光性樹脂層を貼り合わせ、着色感光性樹脂層表面のベースフィルム上に所定パターンのネガマスクを乗せて露光したあと、ベースフィルムが除去される。ついで未露光部分が現像液で現像され、着色パターンが形成される。この着色パターン形成工程を、色の異なる感光性フィルムを用いて所定回数繰り返す行い、他色のパターンを形成させてカラーフィルタが得られる。

【0019】

【実施例】

実施例1

1) 感光性フィルムの製造

表1の材料を均一に溶解した溶液A206重量部に表2のいずれかの顔料5重量部、メラミン樹脂5重量部およびシランカップリング剤5重量部をそれぞれ添加し、溶解して感光性樹脂層塗工溶液を得た。

【表1】

材 料	配合量
トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート/1,4-シクロヘキサジメタノール/2-ヒドロキシエチルアクリレート(16:5:8当量比)の反応物	55重量部
メタクリル酸メチル/メタクリル酸/2-エチルヘキシルアクリレート(60:20:20重量比)の共重合物	45重量部
ベンゾフェノンと4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン(20:1重量比)との混合物	6重量部
メチルエチルケトン	70重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	30重量部

【表2】

<顔 料>

Colortex Red UEM (山陽色素社製) (赤)
Colortex Blue UEM (山陽色素社製) (青)
Colortex Green UE-1203 (山陽色素社製) (緑)
Colortex Black USM (山陽色素社製) (黒)

メラミン樹脂はサイメル300(ヘキサメトキシメチル 50 メラミンの商品名、三井東圧社製)、シランカップリン

グ剤はK 3 M 5 0 3 (信越化学社製)を用いた。得られた溶液を、厚さ25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(テイジン社製テトロンフィルムS 2 5)上に均一な厚さに塗布し、100℃の乾燥機で2分間乾燥し、保護フィルムとして厚さ30 μ mのポリエチレンフィルムを貼りあわせて感光性フィルムを得た。乾燥後の感光性樹脂層の厚さは2 μ mであった。

2) 下地層 (0.3重量%の金属酸化物を含む下地層)

材 料	配 合 量
メタクリル酸メチル・メタクリル酸・テトラヒドロフルフリルメタクリレート (78:2:20, 重量比) の共重合体	35重量部
トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート・1-4-シクロヘキサジメタノール・2-ヒドロキシエチルアクリレート (16:5:8, 当量比) の反応物	65重量部
イルガキュア-651 (ベンジルジメチルケタール)	5重量部
三酸化アンチモン (金属酸化物、平均粒径 0.02 μ m)	0.3重量部
メチルエチルケトン	100重量部
トルエン	40重量部

つぎに、厚さ1mmのガラス板を80℃で10分間加熱後、このガラス板上に前記の感光性フィルムのポリエチレンフィルムを剥がしながら、着色感光性樹脂層をロール温度120℃、ロール圧4kg/cm²、速度1.5m/分でラミネートした。次いで、露光機HMW-201B (3kW、超高压水銀灯、オーク製作所製)で露光した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し紫外線照射機 (ランプH 5 6 0 0 L / 2、東芝電材社製)を用いて3J/cm²で照射した後、150℃で45時間加熱してカラーフィルタ用の下地基板を得た。つぎに、前記カラーフィルタ用の下地基板を80℃で10分間加熱後、前記カラーフィルタ用の1)で得た感光性フィルムの保護フィルムを剥がしながら、着色感光性樹脂層をロール温度120℃、ロール圧kg/cm²、速度1.5m/分でラミネートした。次いで、所定のパターンのネガマスクを通して露光機HMW-201B (3kW、超高压水銀灯、オーク製作所製)で露光した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30℃で2重量%のNa₂CO₃水溶液で10~20秒スプレー現像をして未露光部を除去し、1色の着色パターンを形成した。この着色パターンの形成工程を、赤、青、緑、黒の順に各色の感光性フィルムを用いて4回繰り返す行い、図1に示す多色のパターンを形成した。この際の露光量は赤、青、緑色の感光性樹脂層に対しては150mJ/cm²、黒色の感光性樹脂層に対しては300mJ/cm²とした。得られた多色パターンに紫外線照射機 (ランプH 5 6 0 0 L / 2、東芝電材社製)を用いて3J/cm²で照射した後、150℃で45分間加熱してカラーフィルタを得た。得られたカラーフィルタは赤、青および緑色のパターンが整然と並び、それぞれの間隔は黒色で埋められていた。

の形成

表3の材料を配合し、均一に混合した。該溶液を、厚さ25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(S 2 5)上に均一な厚さに塗布し、100℃の乾燥機で2分間乾燥し、保護フィルムとして厚さ30 μ mのポリエチレンフィルムを貼りあわせて感光性フィルムを得た。乾燥後の感光性樹脂層の厚さは2 μ mであった。

【表3】

20 実施例2、3

実施例1の下地層の金属酸化物の量、0.3重量%を1.0重量%または5.0重量%に変えて下地層を形成して、実施例1と同様に良好なカラーフィルタが得られた。

【0020】比較例1

実施例1と同様にして厚さ25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(テイジン製 テトロンフィルム S 2 5)をベースフィルムとして、上に保護フィルムとして厚さ30 μ mのポリエチレンフィルムを貼りあわせて感光性フィルムを顔料の赤、青、緑、黒それぞれについて作成した。実施例1と同様にして下地層を設けしないで、赤色の着色パターンを形成し、ついで、このパターンの形成工程を、青、緑、黒の順に各色の感光性フィルムを用いて3回繰り返して行った。実施例1と同様の多色のパターンを形成した。得られた多色のパターンの模式図を図2に示す。はじめの色の赤(1)のパターンは良好であったが、青(2)、緑(3)、では、赤と赤の隣合った画素のあいだ(325 μ m)の一部分しか画素が生ぜず、特に、赤の画素に25 μ m間隔で接している青の画素では50 μ m幅しか再現せず、125 μ m×125 μ mの正方形は再現されなかった。黒はまったく画素を生じなかった。

【0021】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、感光性フィルムの追随性、作業性よく基板上に均一な厚さの高精度の多色の微細パターンの形成された優れた耐熱性を有するカラーフィルタを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で得たカラーフィルタのパターンを示す図面である。

50

【図 2】本発明の比較例で得たカラーフィルタのパターンを示す図である。

【符号の説明】

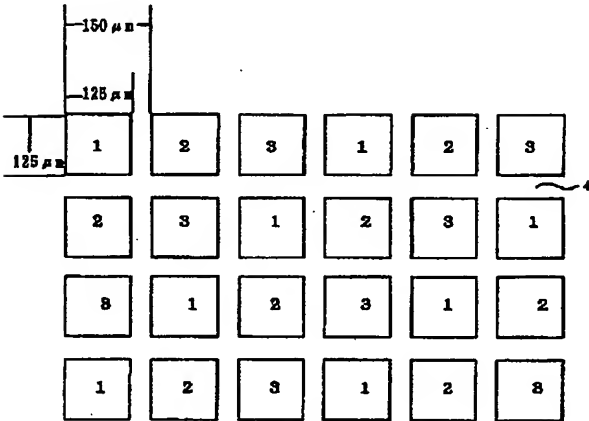
1 赤色

2 青色

3 緑色

4 黒色

【図 1】



【図 2】

